

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F136/06

C08F 4/602



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310110053.0

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1544492A

[22] 申请日 2003.11.17

[21] 申请号 200310110053.0

[71] 申请人 锦州石化股份有限公司

地址 130022 辽宁省锦州市重庆路 2 号

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72] 发明人 李波 王道立 姜连升 柳希春

毕吉福 张学全

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 稀土顺丁橡胶绝热聚合生产技术

[57] 摘要

本发明属于一种稀土顺丁橡胶绝热聚合生产技术。所用稀土催化体系的组成是：碳原子的具有支化结构的羧酸钆化合物。烷基铝化合物；含卤素化合物；单体丁二烯和溶剂经预冷器和预热器调至 0-40℃ 进入聚合釜，加入以上所述催化剂进行丁二烯顺式聚合，聚合完成后聚合胶液经终止釜加入防老剂，连续进入后处理工序，经凝聚、干燥、包装得稀土顺丁橡胶产品。按以上聚合方法生产稀土顺丁橡胶可大幅度节约能源，能耗降低达 30%-40%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种稀土顺丁橡胶绝热聚合生产技术，其催化体系为：

A. 羧酸钕化合物，具体为环烷酸钕，新癸酸钕或含有 8-10 个碳原子的具有支化结构的羧酸钕化合物；

B. 烷基铝化合物三异丁基铝、二异丁基氢化铝或二乙基氢化铝其中的一种或二种以上的混合物；

C. 含卤素化合物特丁基氯；倍半烷基铝或二乙基氯化铝，二异丁基氯化铝或甲基氯代硅烷，其中 n 是 1, 2 或 3；

单体丁二烯和溶剂经预冷器和预热器调至 0-40℃进入聚合釜，加入以上所述催化剂进行丁二烯顺式聚合，聚合完成后聚合胶液经终止釜加入防老剂，连续进入后处理工序，经凝聚、干燥、包装得稀土顺丁橡胶产品。

2、如权利要求 1 所述的稀土顺丁橡胶绝热聚合生产技术，其特征在于，所使用的溶剂为己烷、庚烷、异链烷烃或环己烷。

3、如权利要求 1 所述的稀土顺丁橡胶绝热聚合生产技术，其特征在于，聚合釜无任何加热或冷却装置。

稀土顺丁橡胶绝热聚合生产技术

技术领域

本发明属于一种稀土顺丁橡胶绝热聚合生产技术。

背景技术

随着我国高速公路建设的发展，轮胎向子午化和高性能化发展，原有的镍系顺丁橡胶不能适应高性能轮胎用胶的要求，因此高性能稀土橡胶的规模生产是经济发展的必然要求。锦州石化股份有限公司从1998年起进行稀土顺丁橡胶的万吨级工业化试生产，试生产产品全面综合性能优于传统镍系顺丁橡胶（轮胎工业，2000，22），受到轮胎生产用户的认可和欢迎。但稀土顺丁橡胶生产中存在聚合体系动力粘度高、输送困难、单体浓度低、能耗高，因而生产成本较高，制约了稀土顺丁橡胶的在市场上的推广和应用，影响了工业化进程。在稀土顺丁橡胶生产成本中能耗所占比重较高，节能潜力很大。

降低顺丁橡胶的生产能耗一直是企业界和科技工作者追求的目标。美国联合碳化化学品及塑料技术公司报导了丁二烯的气相聚合技术（中国专利 CN 00 1 28314.6）以降低生产能耗。意大利埃尼凯姆·埃拉斯托麦里公司报道了稀土催化体系丁二烯本体聚合技术，在无溶剂或少量溶剂的存在下生产稀土顺丁橡胶，能耗及制备成本大大降低（中国专利 CN 86 1 03327 A，CN 86 1 03350 A）。

以上技术尚属于实验室或中试技术，未见用于工业化生产。目前只有溶液聚合技术用于稀土顺丁橡胶生产，而在溶液聚合条件下如何降低能耗和生产成本尚未见报导。

稀土催化体系生产顺丁橡胶具有其他催化体系，如镍系、钛系和钴系催化体系，所不具备的优点。具体表现在：a). 稀土催化体系在高温下仍保持良好的催化活性；b). 所制备的橡胶的微观结构不随聚合温度的升高而改变。而其他催化体系的聚合温度需低于 70℃，否则聚合活性或聚丁二烯的顺式含量将下降。

在通常顺丁橡胶工业生产中，一方面聚合装置、溶剂和单体等需要预热至设定的聚合温度，消耗一定的能量；另一方面，在聚合过程中，由于单体聚合产生大量聚合热，为使聚合装置保持设定的聚合温度，防止聚合体系温度的升高，避免催化剂催化性能的改变，聚合装置需要冷却，从而耗费大量能量。

稀土催化体系的聚合活性和聚合物微观结构在较宽的范围内不受温度影响特点为在绝热条件下生产稀土顺丁橡胶提供了可能。所谓绝热聚合技术既在聚合过程中不采用加热或冷却的方式控制聚合温度。采取不控制聚合温度，或通过控制聚合条件来控制聚合反应的强弱（既聚合热的强度），从而达到一定程度上控制聚合体系的温度的目的。绝热聚合技术由于省去了聚合装置的预热和反应热的移出程序，从而可节省大量的能源，使大幅度降低稀土顺丁橡胶的生产成本成为可能。

发明内容

本发明的目的是提供一种稀土顺丁橡胶的绝热聚合技术。

本发明可大幅度降低稀土顺丁橡胶生产中的能源消耗，从而大幅度降低稀土顺丁橡胶的生产成本。

本发明的聚合工艺路线见图 1。图 1. 为典型的三釜串联连续绝热聚合工业装置示意图。该示意图仅为示例，对本发明不构成限制。丁二烯单体和溶剂经预冷器和预热器调至设定温度 0-40℃进入聚合釜，同时催化剂按设定流量进入聚合釜。聚合釜无任何加热或冷却装置。聚合完成后胶液进入终止釜。在终止釜加入终止剂乙醇和防老剂 2, 6, 4 进入后处理工序。

本发明所涉及的绝热聚合适用于单聚合釜装置，也适用于多聚合釜装置；可适用于间歇聚合方式，也适用于连续聚合方式。

本发明所用聚合溶剂为饱和脂肪族化合物及其混合物己烷、庚烷或异链烷烃。

本发明可采用预冷器或/和预热器以调节首釜进料温度，也可不采用预冷器和预热器，直接室温进料，进料温度控制在 0-40℃。

本发明对聚合釜体积、外型和搅拌形式不作限制。

本发明所用稀土催化体系的组成是：

A. 羧酸钕化合物，具体为环烷酸钕，新癸酸钕或含有 8-10 个碳原子的具有支化结构的羧酸钕化合物。

B. 烷基铝化合物三异丁基铝 $Al(i-C_4H_9)_3$ 、二异丁基氢化铝

$\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ 或二乙基氢化铝 $\text{AlH}(\text{Et})_2$ 其中的一种或二种以上的混合物。

C. 含卤素化合物，具体是特丁基氯 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ；倍半烷基铝 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 或 $\text{Al}_2(i\text{-Bu})_3\text{Cl}_3$ ；二烷基氯化铝二乙基氯化铝 AlEt_2Cl ，二异丁基氯化铝 $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ 或甲基氯代硅烷 $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ ，其中 n 是 1, 2 或 3。

按以上聚合方法生产稀土顺丁橡胶可大幅度节约能源，能耗降低达 30%-40%。

具体实施方式

实施例 1.

聚合装置采用一万五千吨连续聚合装置，聚合釜体积为 12m^3 ，为三釜连续聚合装置，并配有终止釜和后处理装置。丁二烯进料量为 $4.0\text{ m}^3/\text{h}$ ，溶剂己烷的进料量为 $17.0\text{ m}^3/\text{h}$ 。丁二烯和己烷混合后经预冷器降温至 10°C ，与稀土催化剂同时进入首釜。

稀土催化剂的进料量为：

环烷酸钼: 0.13mol/L 的己烷溶液， 12L/h ;

二异丁基氢化铝 ($\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$): 0.42mol/L 的己烷溶液， 70L/h ;

二异丁基氯化铝 ($\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$): 0.6mol/L 的己烷溶液， 6L/h 。

催化剂的三个组分经静态混合器混合，经管线约 10 分钟后进入首釜。

连续聚合 10 小时后首釜温度 90°C ，搅拌电流 35A ；中釜温度 100

℃, 搅拌电流 35A; 末釜温度 104℃, 搅拌电流 50A。

聚合胶液经终止釜加入终止剂乙醇和防老剂 2,6,4, 连续进入后处理工序, 经凝聚、干燥、包装得稀土顺丁橡胶产品。生产量为 2.3 吨/小时。

经测试, 所得稀土顺丁橡胶产品门尼为 38-47 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$), 产品各项指标合格。能耗成本为 700 元/吨。

实施例 2:

以新癸酸钕代替环烷酸钕, 以 Me_3SiCl 代替二异丁基氯化铝, Me_3SiCl 进料量为: 6L/h 的 0.2mol/L 的己烷溶液, 同时丁二烯和己烷经预热器加热至 40℃, 其他条件同实施例 1。

连续聚合 10 小时后首釜温度 92℃, 搅拌电流 30A; 中釜温度 104℃, 搅拌电流 34A; 末釜温度 110℃, 搅拌电流 50A。

经测试, 所得稀土顺丁橡胶产品门尼为 36-44 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$), 产品各项指标合格。能耗成本为 750 元/吨。

实施例 3:

以 $MeSiCl_3$ 代替 Me_3SiCl , 同时丁二烯和己烷不经预热器或预冷器, 直接在常温 20℃进料, 其他条件同实施例 1。

连续聚合 10 小时后首釜温度 82℃, 搅拌电流 34A; 中釜温度 93℃, 搅拌电流 37A; 末釜温度 97℃, 搅拌电流 50A。

经测试, 所得稀土顺丁橡胶产品门尼为 36-47 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$), 产品各项指标合格。能耗成本为 670 元/吨。

实施例 4:

以 8-10 个碳原子的具有支化结构的叔碳酸钕代替环烷酸钕, 以 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 代替 MeSiCl_3 , 以庚烷代替己烷, 其他条件同实施例 1。

连续聚合 10 小时后首釜温度 87°C , 搅拌电流 36A; 中釜温度 102°C , 搅拌电流 40A; 末釜温度 105°C , 搅拌电流 50A。

经测试, 所得稀土顺丁橡胶产品门尼为 40-50 ($\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$), 产品各项指标合格。能耗成本为 650 元/吨。

实施例 5:

以倍半乙基铝 $\text{Al}_2(\text{Et})_3\text{Cl}_3$ 代替二异丁基氯化铝 ($\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$), 进料量为: 0.4mol/l 己烷溶液, 6L/h, 以 ISOPAR 代替己烷为溶剂, 其他条件同实施例 1。

连续聚合 10 小时后首釜温度 93°C , 搅拌电流 35A; 中釜温度 104°C , 搅拌电流 37A; 末釜温度 110°C , 搅拌电流 50A。

经测试, 所得稀土顺丁橡胶产品门尼为 42-53 ($\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$), 产品各项指标合格。能耗成本为 600 元/吨。

实施例 6:

以二乙基氢化铝 $\text{AlH}(\text{Et})_2$ 代替二异丁基氯化铝 ($\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$), 丁二烯和溶剂己烷经预冷器降至 0°C 进料, 其他条件同实施例 1。

连续聚合 10 小时后首釜温度 83°C , 搅拌电流 38A; 中釜温度 96°C , 搅拌电流 39A; 末釜温度 100°C , 搅拌电流 50A。

经测试, 所得稀土顺丁橡胶产品门尼为 38-43 ($\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$), 产品

各项指标合格。能耗成本为 710 元/吨。

实施例 7:

以二异丁基氢化铝 ($\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$) 和三异丁基铝 (的混合物代替二异丁基氢化铝 ($\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$), 混合物比例为: $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3 = 7/3$ 摩尔比, 烷基铝化合物总量不变, 其他条件同实施例 1。

连续聚合 10 小时后首釜温度 84°C , 搅拌电流 40A; 中釜温度 98°C , 搅拌电流 45A; 末釜温度 102°C , 搅拌电流 58A。

经测试, 所得稀土顺丁橡胶产品门尼为 42-53 ($\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$), 产品各项指标合格。能耗成本为 690 元/吨。

实施例 8:

以新癸酸钕代替环烷酸钕, 以倍半异丁基铝 $\text{Al}_2(i\text{-Bu})_3\text{Cl}_3$ 代替二异丁基氯化铝, 倍半异丁基铝进料量为: 4L/h 的 0.2mol/L 的己烷溶液, 同时丁二烯和己烷经预热器加热至 40°C , 其他条件同实施例 1。

连续聚合 10 小时后首釜温度 90°C , 搅拌电流 29A; 中釜温度 102°C , 搅拌电流 32A; 末釜温度 109°C , 搅拌电流 48A。

经测试, 所得稀土顺丁橡胶产品门尼为 35-41 ($\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$), 产品各项指标合格。能耗成本为 720 元/吨。

实施例 9:

以新癸酸钕代替环烷酸钕, 以二乙氯化铝 $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ 代替二异丁基氯化铝, 以环己烷为溶剂代替己烷, 二乙氯化铝进料量为: 6L/h 的 0.2mol/L 的己烷溶液, 同时丁二烯和环己烷经预热器加热至 40°C ,

其他条件同实施例 1。

连续聚合 10 小时后首釜温度 93℃, 搅拌电流 29A; 中釜温度 103℃, 搅拌电流 31A; 末釜温度 111℃, 搅拌电流 49A。

经测试, 所得稀土顺丁橡胶产品门尼为 36-41 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$), 产品各项指标合格。能耗成本为 690 元/吨。

比较例 1:

丁二烯与己烷经预热器加热至 70℃, 经管道进入经夹层预热至 70℃的聚合釜中, 催化剂如实施例 1 进入聚合釜中, 聚合开始。

随聚合的进行, 聚合釜快速生温, 聚合釜夹层内的介质经循环冷却逐渐降温, 保持三台聚合釜温度均在 80℃以下。

连续聚合 10 小时后首釜温度 68℃, 搅拌电流 45A; 中釜温度 74℃, 搅拌电流 55A; 末釜温度 78℃, 搅拌电流 66A, 聚合釜夹层内冷冻介质温度降至-50℃。

经测试, 所得稀土顺丁橡胶产品门尼为 36-40 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$), 产品各项指标合格。由于聚合釜冷却耗费大量电能, 能耗成本升至 1200 元/吨。

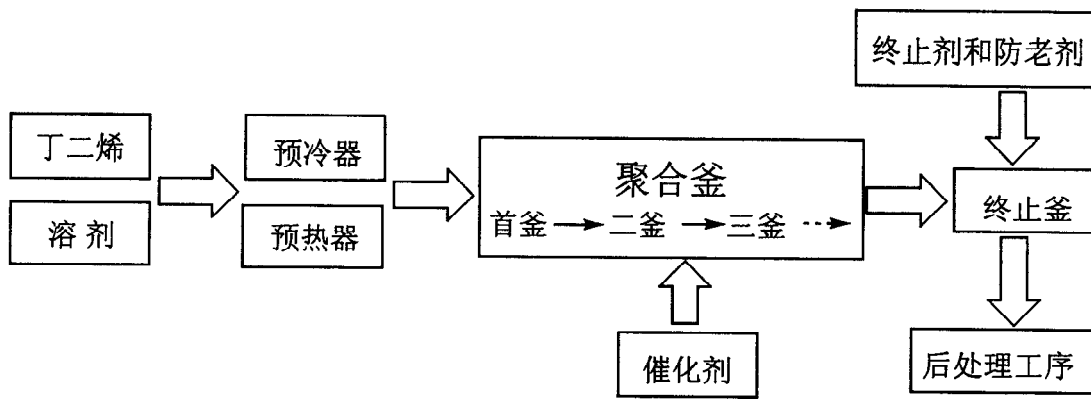


图 1.